Giugno 1902. Fascicolo LXXIV.

BOLLETTNO DELLE SEDUTE

DELLA

ACCADEMIA GIOENIA

DI SCIENZE NATURALI IN CATANIA

col

RESOCONTO DELLE SEDUTE ORDINARIE E STRAORDINARIE

e sunto delle memorie in esse presentate.

(NUOVA SERIE)

CATANIA

TIPOGRAFIA DI C. GALÀTOLA

—

1902.

INDICE DELLE MATERIE

CONTENUTE NEL PRESENTE FASCICOLO

Rendiconti Accademici

Note presentate

Sunti di memorie

Giugno 1902. Fascicolo LXXIV.

ACCADEMIA GIOENIA

DI

SCIENZE NATURALI

IN CATANIA

Seduta del 7 Giugno 1902.

Presidente — Prof. A. Riccò
Segretario — Prof. G. P. Grimaldi

Sono presenti i soci Riccò, Clementi, Ronsisvalle, Basile, Bucca, Lauricella, Zanetti, Pieri, Grimaldi.

Viene letto e approvato il processo verbale della seduta precedente.

Il Presidente comunica che nell' ultima seduta privata vennero nominati socii ordinari nella Sezione di Scienze Naturali.

Cavara Prof. Fridiano Direttore dell' Orto botanico della R. U. di Catania.
Russo Prof. Achille Direttore dell' Istituto Zoologico della R. Università di Catania.

e socio corrispondente:

Pinto Prof. Luigi della R. Università di Napoli.

I nuovi socii hanno ringraziato per lettere per la loro nomina.

Il Presidente riferisce all' Accademia sulle onoranze tributate al socio prof. Tomaselli per il suo Giubileo, il quale ha ringraziato per la pergamena offertagli dall' Accademia. (1)

Si passa in seguito allo svolgimento dell' ordine del giorno che reca le seguenti comunicazioni:

D.r S. Di Franco — *Studii cristallografici sull' Ematite dell' Etna* (presentata dal socio Prof. L. Bucca).

(1) Vedasi pag. 24.

D.r G. Marletta — *Sulla varietà delle rette contenute in una o più forme algebriche* (presentata dal socio Prof. M. Pieri).

D.r U. Drago — *Sull' attacco e sul parassitismo del* Disloma contortum (presentata dal socio Prof. A. Russo).

D.r Mannino Vincenzo — *La trinitrorcsorcina come reattivo generale degli alcaloidi e suoi sali con la chinina, cinconina e cinconidina* (presentata dal socio Prof. C. U. Zanetti).

D.r Muscari Ettore — *Azione dell' acido stifnico (trinitroresorcina) sugli alcaloidi dell' oppio : Morfina, Codeina, Narcotina* e *narceina* (presentata dal socio Prof. C. U. Zanetti).

D.r G. Scalia — *I funghi della Sicilia Orientale e principalmente della regione etnea* (III serie) presentata dal socio Prof. L. Bucca.

In seguito viene tolta la seduta.

NOTE

Vincenzo Mannino. — LA TRINITRORESORCINA COME REATTIVO GENERALE DEGLI ALCALOIDI E SUOI SALI CON LA CHININA, CHINIDINA, CINCONINA E CINCONIDINA. (1)

Fra i reattivi generali degli alcaloidi occupa senza dubbio un posto importante l' acido *Picrico* o trinitrofenolo.

Data l' analogia di costituzione, ed il comportamento che in molte reazioni si osserva uguale fra l' acido picrico e la *Trinitroresorcina* od *Acido Stifnico*, sembrò non privo di interesse il vedere come quest' ultima sostanza si comportasse con gli alcaloidi, sia in generale, come in casi speciali.

Per condurre in modo esauriente lo studio su tale argomento era necessario: provare in via qualitativa come la trinitroresorcina si comportasse con la maggior parte degli alcaloidi; studiare le proprietà dei varii sali ottenuti determinando i loro caratteri

---

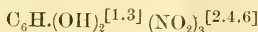
(1) Questo lavoro consigliatomi dal Direttore Prof. C. U. Zanetti, fu eseguito nell' Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Catania.

fisici, la solubilità nei varii solventi e la loro composizione centesimale; sperimentare da prima sui varii gruppi di sostanze alcaloidee e quindi i limiti di sensibilità per ciascun alcaloide ed infine, raccolto sufficiente numero di dati, vedere se il reattivo studiato si prestasse a qualche reazione speciale, oppure potesse utilizzarsi in qualche processo di separazione in ricerche complesse.

Dirò subito che quasi tutti gli alcaloidi finora da me provati (circa trenta) formano con la trinitroresorcina sali poco solubili, i quali presentano una maggiore attitudine a cristallizzare, che i corrispondenti sali ottenuti con l' acido picrico.

Come primo materiale di lavoro scelsi gli alcaloidi delle Chine, approfittando dei quattro più importanti, specie come farmaci, che avevo a mia disposizione; riservandomi poi, studiato e definiti che avessi i sali ottenuti con la Chinina, Chinidina, Cinconina e Cinconidina, di occuparmi degli altri alcaloidi contenuti nelle varie Cincone, e nella presente comunicazione espongo i risultati ai quali finora pervenni.

La trinitroresorcina da me usata è quella che corrisponde alla formula:



$$C_6H.(OH)_2^{[1.3]}(NO_2)_3^{[2.4.6]}$$

essa venne ritirata dalla spettabile Fabbrica Kahlbaum di Berlino, e, quantunque avesse i caratteri di un buon prodotto, essa venne tuttavia cristallizzata parecchie volte dall' alcool.

Il prodotto ottenuto fondeva esattamente a 175° 5, e, per maggiore garanzia, mi convinsi della sua purezza facendone l' analisi elementare.

gr. 0, 2014 di sostanza diedero gr. 0, 2180 di CO_2 e gr. 0, 0324 di H_2O.

In 100 parti

	Trovato	*Calcolato p.* $C_6H_3N_3O_8$
C.	29, 57	29, 38
H.	1, 78	1, 23

Preparazione del Trinitroresorcinato di Chinina.

Ad una soluzione di Cloridrato di Chinina (corrispondente circa al 1, 5 °/o di alcaloide libero) aggiunsi la soluzione acquosa satura a freddo (1 : 160) di trinitroresorcina in eccesso, ed ottenni un precipitato giallo, apparentemente amorfo, ma che, esaminato al microscopio, si mostra costituito da sottilissimi cristalli aghiformi. Il prodotto così ottenuto lavato alcune volte con acqua fredda ed asciugato fra carta fondeva a 152°-154°. Nel dubbio che la Chinina, alcaloide bibasico, potesse dare sali con una o con due molecole di trinitroresorcina, volli vedere se differenti prodotti si ottenessero operando rispettivamente con una o più molecole del precipitante per una dell' alcaloide; potei però convincermi che in ogni caso si forma sempre il prodotto che fonde, tosto ottenuto, a 152°-154° con decomposizione.

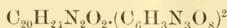
Il precipitato giallo è solubile: abbastanza a freddo nell' *alcool etilico* comune (a 95 °/o), molto solubile a caldo; dalle soluzioni concentrate bollenti per raffreddamento si separa in aghi sottilissimi gialli che fondono a 153°-155°; dalle acque madri, per concentrazione, si separa una nuova quantità di prodotto che ha il medesimo punto di fusione, dal che deduco che un unico sale si è formato nella reazione.

Questo sale è pure solubile nell' *Acido Acetico* a freddo, solubilissimo a caldo; per raffreddamento e con il riposo, esso cristallizza in aghi raggruppati a mamelloni di calore giallo carico che fondono a 151°-153°, dal che si vede che l' acido acetico anche bollente non decompone il prodotto formatosi.

Il trinitroresorcinato di Chinina è solubilissimo nell'*etere acetico* e si ha, per evaporazione lenta del solvente, cristallizzato in cristalli sottili ramificati, di colore giallo carico che fondono fra 150-152°; nel *benzolo* questo composto è pure abbastanza solubile a caldo, ma per raffreddamento non si separa cristallizzato; per evaporazione spontanea si ottengono croste cristalline e la soluzione benzolica per aggiunta di *etere di petrolio* lascia precipitare il sale in forma di polvere cristallina giallo pallida.

L' *alcool metilico* sembra il miglior solvente; a caldo scioglie

facilmente il sale e per raffreddamento lascia separare questo composto in cristalli prismatici riuniti a ciuffi, raramente isolati. Detti cristalli possono assumere dimensioni anche di un centimetro nel senso della maggiore dimensione. Dopo ripetute cristallizzazioni di detto sale dall'alcool metilico, il punto di fusione si mantenne costante a 155°-156° con decomposizione, e, previo disseccamento a 100° sino a peso costante, sottoposto all' analisi diede risultati corrispondenti a quelli calcolati per la formula.



$$C_{20}H_{24}N_2O_2.(C_6H_3N_3O_8)^2$$

I. gr. 0,1325 di sostanza diedero gr. 0,2290 di CO_2 e gr. 0,0455 di H_2O.

II. gr. 0,1500 di sostanza svolsero cc. 18,5 di azoto misurati a 28°, 8 ed a 763 mm.

In 100 parti

Trovato	I	II	Calcolato per $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_6H_3N_3O_8)_2$
C.	47, 13	—	47, 17
H.	3, 81	—	3, 68
N.	—	13, 56	13, 75

Dai risultati analitici risulta quindi che la Chinina si combina, nelle condizioni espresse sopra, con due molecole di trinitroresorcina. Il sale risultante da una molecola di alcaloide per una di reattivo, corrispondente cioè alla formula $C_{20}H_{24}N_2O_2$. $C_6H_3N_3O_8$, richiederebbe le seguenti quantità percentuali: C.54,83; H. 4, 74; N. 12, 30.

Trinitroresorcinato di Chinidina.

In modo analogo a quanto fu detto per il corrispondente sale di Chinina, operai con la Chinidina. Anche in questo caso si separa prevalentemente il composto, che, come risulta dalle determinazioni analitiche, corrisponde all' unione di una molecola di alcaloide per due di trinitroresorcina. Il precipitato che si forma versando una soluzione di cloridrato di Chinidina in un eccesso di una satura a freddo di trinitroresorcina è di colore

giallo citrino, leggero e che al microscopio si mostra costituito da esilissimi cristallini riuniti a mo' di feltro.

Il prodotto ottenuto è solubile abbastanza a freddo, moltissimo a caldo, nell'alcool etilico, nell'etere acetico; non molto solubile nel benzolo, pochissimo nell'etere petrolico. Dall'acido acetico glaciale in soluzione concentrata si separa inalterato in bei cristalli aciculari, riuniti a raggi, di colore giallo verde carico, che fondono a 183°-185°. Il miglior solvente anche in questo caso è l'alcool metilico; il prodotto, dopo parecchie cristallizzazioni, fonde a 184°-185° con decomposizione e disseccato a 100° fino a peso costante diede all'analisi risultati che corrispondono a quelli di un sale formato dall'unione di una molecola di alcaloide per due di trinitroresorcina.

I. gr. 0, 2130 di sostanza diedero gr. 0, 3690 di CO_2 e gr. 0, 0716 di H_2O.

II. gr. 0, 2350 di sostanza svolsero cc. 29, 5 di azoto misurati a 28°, 2 ed a 763 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato	I	II	Calcolato p. $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_6H_3N_3O_8)_2$
C.	47, 24	—	47, 17
H.	3, 73	—	3, 68
N.	—	13, 79	13, 75

Trinitroresorcinato di Cinconina.

Ho preparato questo sale versando una soluzione di cloridrato dell'alcaloide in quella satura a freddo di trinitroresorcina, in modo che una molecola del primo corrispondesse a due del secondo; ebbi tosto un precipitato giallo pallido apparentemente amorfo, ma che al microscopio si vede costituito di minutissimi, aghetti. Il prodotto avuto è solubile assai negli ordinari solventi, molto più che i corrispondenti sali di Chinina e Chinidina; il miglior modo per averlo puro trovai essere quello di cristallizzarlo dall'alcool etilico bollente, diluito con egual volume d'acqua.

Il sale cristallizzato in aghi gialli raggruppati a sferette fonde, dopo alcune cristallizzazioni, costantemente a 181°-182° con decomposizione. I cristalli nella triturazione si elettrizzano assai, cosicchè al più piccolo strofinio le particelle vengono projettate all' intorno.

Questo sale, disseccato a 100° fino a peso costante e sottoposto all' analisi, diede risultati corrispondenti a quelli calcolati per un composto della formula $C_{19}H_{22}N_2O.(C_6H_8N_3O_8)_2$.

I. gr. 0, 1210 di sostanza diedero gr. 0, 2120 di CO_2 e grammi 0, 0412 di H_2O.

II. gr. 0, 1345 di sostanza svilupparono cc. 16, 4 di azoto misurati a 20° ed a 762 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato	I.	II.	Calcolato per $C_{19}H_{22}N_2O(C_6H_3N_3O_8)^2$
C.	47, 58	–	47, 44
H.	3, 79	—	3, 57
N.	—	14, 37	14, 28

Trinitroresorcinato di Cinconidina.

Preparai questo sale in modo analogo al precedente; anche in questo caso il precipitato giallo che si ottiene sembra amorfo, ma al microscopio si vede essere formato da cristalli sottili fittamente intrecciati. In riguardo alla solubilità rispetto i varii solventi, si comporta come il sale precedentemente descritto, solo che si ottiene cristallizzato nel miglior modo dalle soluzioni concentrate, ottenute a caldo, nell' alcool metilico; per raffreddamento si separa ben cristallizzato in splendidi prismi sottili e lunghi raggruppati a ciuffi di colore giallo-oro. Dopo alcune cristallizzazioni il prodotto fonde fra 183° e 185° con decomposizione, e messo ad asciugare a 100° fino a peso costaute, sottoposto all'analisi, mostra risultare dall'unione di una molecola di alcaloide per due di trinitroresorcina: $C_{19}H_{22}N_2O.(C_6H_3N_3O_8)_2$.

I. gr. 0, 1610 di sostanza dettero gr. 0, 2802 di CO_2 e gram-

mi 0, 0530 di H_2O.

II. gr. 0, 1840 di sostanza svolsero cc 24 di Azoto misurati a 30°
ed a 761 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato	I	II	Calcolato per $C_{19}H_{22}N_2O(C_6H_3N_3O_8)_2$.
C.	47, 43	—	47, 44
H.	3, 65	—	3, 57
N.	—	14, 26	14, 28

Dai risultati di queste esperienze resta stabilito quindi che la Chinina, Chinidina, Cinconina e Cinconidina formano di preferenza il sale risultante dall' unione di una molecola di alcaloide con due di trinitroresorcina.

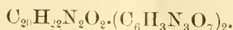
Per quanto poi si riferisce alla composizione, al modo di comportarsi con i varii solventi ed ai punti di fusione dei corrispondenti Picrati non potei trovare alcun dato nei varii trattati e giornali consultati (Beilstein—Vitali—Selmi—Guareschi—Ogier—Schmidt — Gazzetta Chim. Italiana — Berichte der Deuts. Chem. Gesellschaft) e per conseguenza, onde mettere in raffronto le proprietà dei sali precedentemente descritti con quelli corrispondenti all' acido picrico, ho creduto opportuno farne la preparazione. A tale scopo mi sono servito di una soluzione acquosa di acido picrico satura a freddo (1 : 80) e di soluzioni degli alcaloidi sotto forma di cloridrati, fatte in modo che corrispondessero all' uno e mezzo per cento di alcaloide libero. Si ebbero sempre precipitati di colore giallo pallido che assumono una tinta più carica con il riposo; quelli avuti con la Chinidina, la Cinconina e la Cinconidina, esaminati subito al microscopio, sono costituiti da minutissimi cristallini, quello di Chinina invece appena preparato è amorfo (differenza dal trinitroresorcinato), però con il riposo diviene anch' esso cristallino.

Questi picrati sono solubili nell' alcool etilico, nell' alcool metilico, nell' etere acetico e nell' acido acetico, poco solubili nel benzolo, pochissimo nell' etere di petrolio; nel miglior modo si ottengono cristallizzati dall' alcool metilico.

Anche in questo caso si formano i composti risultanti dalla

unione di una molecola di alcaloide per due del precipitante, come potei stabilire dall' analisi del Picrato di Chinina.

Esso corrisponde alla formula :



$$C_{20}H_{22}N_2O_2.(C_6H_3N_3O_7)_2.$$

gr. 0, 1704 di sostanza dettero gr. 0, 3106 di CO_2 e gr. 0, 0592 di H_2O.

In 100 parti

	Trovato	Calcolato
C.	49, 70	49, 23
H.	3, 86	3, 57

Senza passare in rassegna ad uno ad uno i varii picrati, nell'unito quadro metto in raffronto le proprietà dei Picrati e Trinitroresorcinati da me ottenuti; riguardo al limite di sensibilità della reazione, indicato nella tabella, esso deve considerarsi per soluzioni di cloridrati fatte in modo che corrispondano al 1, 5 $^{\circ}/_{0}$ di alcaloide libero; i reattivi precipitanti, adoperati sempre in eccesso, corrispondono a soluzioni acquose sature a freddo (Acido Picrico 1 : 80 — Trinitroresorcina 1 : 160).

Mi riservo di stabilire in appresso le condizioni migliori e le più esatte di sensibilità anche in soluzioni non acquose; così pure spero di trovare qualche reazione specifica di qualcuno di questi quattro alcaloidi trattando opportunamente, con disidratanti, o con ossidanti i trinitroresorcinati ottenuti; e ciò sarà argomento di una prossima pubblicazione.

Alcaloide	Solvente	Picrati: Aspetto	Picrati: Punto di fusione	Picrati: Limite di sensibilità della reazione	Trinitroresorcinati: Aspetto	Trinitroresorcinati: Punto di fusione	Trinitroresorcinati: Limite di sensibilità della reazione
Chinina	Alcool metilico	Cristalli aciculari giallo-arancio a ciuffi o ramificati.	**197-199° con decomposizione**	**uno per 80000**	Cristalli gialli aciculari sericei disposti a nappi.	155-156°	**uno per 60000**
	Acido acetico	Cristalli compatti prismatici a ciuffi di colore giallo chiaro.			Cristalli giallo carichi, sottili aghiformi a mamelloni.	150-152°	
	Etere acetico	Cristalli sottili lunghi ramificati gialli splendenti.			Cristalli gialli sottili ramificati.	150-152°	
Chinidina	Alcool metilico	Cristalli prismatici a ciuffi, gialli splendenti.	**195-200° decomponendosi**	**uno per 60000**	Cristalli prismatici a mamelloni gialli.	184-185°	**uno per 40000**
	Acido acetico	id.			Cristalli aciculari sottili riuniti a raggi - colore giallo verde carico.	182-185°	
	Etere acetico	id.			Cristalli prismatici giallo carico - variamente raggruppati.	» »	
Cinconina	Alcool metilico	Cristalli prismatici gialli a ciuffi.	**216-218°**	**uno per 90000**	Solubilissimo, non cristallizza bene.		**uno per 60000**
	Acido acetico	id.			id.		
	Etere acetico	Cristalli minutissimi gialli			id.		
	Alcool etilico diluito	—	—		Cristalli minuti splendenti gialli.	181-182°	
Cinconidina	Alcool metilico	Cristalli prismatici gialli riuniti a ciuffi.	**188-190°**	**uno per 80000**	Cristalli prismatici lunghi colore giallo-oro splendenti riuniti a mamelloni.	183-185° decomp.	**uno per 60000**
	Acido acetico	id.			Cristalli a rosetta aciculari di colore giallo verde carico.		
	Etere acetico	Cristalli prismatici sottili isolati gialli.			Cristalli prismatici molto sviluppati gialli splendenti.		

Ettore Muscari — COMPORTAMENTO DELL' ACIDO STIFNICO (TRINITRORESORCINA) CON GLI ALCALOIDI DELL' OPPIO: MORFINA—CODEINA — NARCOTINA—NARCEINA. (1)

Come appendice alla monografia, presentata per tesi di laurea, su quanto finora si è potuto stabilire circa la natura e costituzione dei più importanti alcaloidi dell' oppio, aggiunsi, come parte sperimentale, analogamente a quanto in questo Istituto è stato fatto per gli alcaloidi delle Chine (2), uno studio sul comportamento dell'Acido Stifnico, o trinitroresorcina, sulla Morfina, Codeina, Narcotina e Narceina, che ora pubblico dando conto dei risultati ottenuti.

Gli alcaloidi sopra indicati si comportano, specie i due primi, come basi energiche, e possono dare con gli acidi quasi sempre sali stabili ben definiti, facilmente cristallizzabili con una o più molecole del solvente, oppure anidri; essi si comportano in generale come sostanze monobasiche.

Detti alcaloidi, oltre che con gli acidi, possono addizionarsi ad altri composti organici contenenti uno o più ossidrili alcoolici o fenici; di tale natura infatti sono i nuovi sali da me studiati con la trinitroresorcina, od acido stifnico, sali che per brevità propongo di chiamare Stifnati; allo studio di questi ho creduto necessario aggiungere quello dei corrispondenti Picrati, che, nei varii trattati da me consultati, trovai in vero assai deficiente; e, tolto qualche disegno sulle forme cristalline (3) o qualche accenno alla solubilità (Selmi, Vitali), nulla mi fu dato riscontrare circa la loro composizione centesimale ed ai caratteri fisici più comuni.

---

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto di Chimica Farmaceutica—R. Università. Catania.

(2) Mannino Vincenzo — Boll. dell' Acc. Gioenia.

(3) Ogier—Traité de Chim. Toxicolog. Edizione 1899.

Stifnato di Morfina.

Se una soluzione acquosa al 2 % di cloridrato di Morfina si versa a poco a poco agitando in una soluzione pure acquosa di trinitroresorcina (1) satura a freddo (1: 160) il precipitato si ridiscioglie immediatamente nell' eccesso di reattivo; continuando però ad aggiungere altra soluzione di alcaloide il precipitato è stabile, di colore giallo citrino, amorfo da prima, ma per lungo riposo assume forma cristallina.

È solubilissimo in alcool etilico bollente, meno solubile a freddo; da questo solvente si ottiene in piccoli cristalli gialli, che fondono a 178°-180° con decomposizione; è anche molto solubile nell' etere acetico, e nell' acido acetico.

Il sale cristallizzato dall' alcool etilico parecchie volte, e che fondeva costantemente a 179-180°, messo a seccare in stufa ad acqua a 100° fino a peso costante, sottoposto all'analisi, diede risultati che corrispondono a quelli calcolati per un sale della formula:



$$C_{17}H_{19}O_2N.C_6H.(OH)_2(NO_2)_3 .$$

I. gr. 0,2415 del sale diedero gr. 0,4502 di CO_2 e gr. 0,0962 di H_2O.
II. gr. 0,2716 » svolsero cc. 24, 2 di azoto misurati a 20° ed a 759 mm. di pressione.

In 100 parti

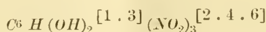
Trovato	I.	II.	Calcolato per $C_{23}H_{22}N_4O_{10}$
C	50, 51	—	50, 36
H	4, 42	—	4, 37
N	—	10, 28	10, 21

Picrato di Morfina.

La soluzione acquosa al 2 % di cloridrato di morfina venne trattata con altra pure acquosa di acido picrico (satura a freddo). Il precipitato giallo che si forma è pastoso, attaccaticcio e dopo

---

(1) La trinitroresorcina adoperata corrisponde alla formula.



$$C^6\, H\,(OH)_2{}^{[1\,.\,3]}\,(NO_2)_3{}^{[2\,.\,4\,.\,6]}$$

alquanto tempo diviene solido; esso è solubilissimo nell' alcool etilico e da questo solvente con il riposo si separa in piccoli cristalli che fondono a 162-164° con decomposizione; dopo ripetute cristallizzazioni il prodotto fondeva costantemente a 165°-167° e, disseccato a 100° fino a peso costante, diede all'analisi risultati quali sono richiesti dalla formula



$$C_{17}H_{19}O_2N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3 .$$

I. gr. 0,1164 di sostanza fornirono gr. 0,2220 di CO_2 e gr. 0,0580 di H_2O.

II. gr. 0,1408 di sostanza svolsero cc. 13, 3 di azoto misurati a 30° ed a 763 mm. di pressione.

In 100 parti.

Trovato	I.	II.	Calcolato
C	52, 01	—	51, 87
H	5, 53	—	4, 13
N	—	10, 34	10, 52

Il picrato di morfina è solubile anche nell' acido acetico senza decomporsi, però da questo solvente non si separa cristallizzato; solo per aggiunta di acqua si ottiene precipitato allo stato amorfo e fatto cristallizzare dall' alcool etilico fonde a 162-164°.

Stifnato di Codeina.

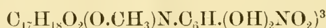
Se una soluzione di cloridrato di Codeina, fatta circa al 2 % si versa a poco a poco nella soluzione acquosa di trinitroresorcina, si osserva, come nel caso della Morfina, che il precipitato appena formato si scioglie; esso diviene però stabile e si deposita al fondo del recipiente, tosto che sia stata adoperata tanta soluzione dell' alcaloide da corrispondere alla trinitroresorcina molecola a molecola; il precipitato così avuto, se si aggiunge nuova soluzione di acido stifnico, in gran parte si ridiscioglie. Preparai quindi lo Stifnato di Codeina adoperando soluzioni del cloridrato dell' alcaloide e soluzione di acido stifnico che contenessero rispettivamente quantità equimolecolari delle due sostanze.

Il prodotto che così si ottiene è un precipitato di colore giallo citrino amorfo che lasciato a sè per qualche giorno, in seno al liquido nel quale si è formato, assume aspetto cristallino. Esso è abbastanza solubile nell' alcool etilico a 95° bollente, e si separa per raffreddamento del solvente in cristalli che, asciugati fra carta e riscaldati, incominciano a modificarsi alquanto sopra 100° e fondono con decomposizione verso 146°.

Dall' acido acetico, nel quale è molto solubile, a caldo, si depositano per raffreddamento dalle soluzioni molto concentrate cristalli poliedrici, duri, di colore rosso granato, che fondono fra 146-148° con decomposizione.

Il sale però si ottiene purificato nel miglior modo, per quanto potei osservare, facendolo cristallizzare dall'etere acetico; da questo solvente si depone in cristallini lucenti di colore giallo carico che fondono bene e costantemente a 148°-150°.

Sottoposto all' analisi il sale così preparato e disseccato a 100° fino a peso costante, ebbi risultati che corrispondono perfettamente a quelli calcolati per la formula :



$$C_{17}H_{18}O_2(O.CH_3)N.C_6H.(OH)_2NO_2)^3$$

I. gr. 0,1650 di sostanza dettero gr. 0,3210 di CO_2 e gr. 0,0752 di H_2O
II. gr. 0,2314 » » gr. 0,4501 di CO_2 e gr. 0,1042 di H_2O
III. » 0,1890 » » svilupparono cc. 17 di Azoto misusurati a 30° ed a 763 mm. di pressione.

In 100 parti

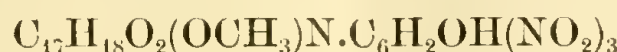
Trovato	I.	II.	III.	Calcolato
C	53,05	53,03	—	52,94
H	5,06	4,99	—	4,41
N	—	—	9,97	10,29

Picrato di Codeina.

Questo sale lo preparai aggiungendo in quantità calcolate (una molecola per una molecola) la soluzione al 2 % del cloridrato dell'alcaloide in quella dell' acido picrico. Il precipitato formatosi, di colore giallo carico, è amorfo e solubile in acido ace-

tico, etere acetico, alcool amilico ed alcool etilico; da quest' ultimo, dopo ripetute cristallizzazioni, si separa in bei cristalli piccoli gialli riuniti a mamelloni che fondono a 192°-193°.

L' analisi di questo sale diede risultati che corrispondono abbastanza a quelli calcolati per la formula



$$C_{17}H_{18}O_2(OCH_3)N.C_6H_2OH(NO_2)_3$$

I. gr. 0,1860 di sostanza fornirono gr. 0,3756 di CO_2 e gr. 0,0910 di H_2O.

II. gr. 0,1545 di sostanza svolsero cc. 14,7 misurati a 27°,5 ed a 761 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato	I	II	Calcolato.
C	55,03	—	54,50
H	5,43	—	4,54
N	—	10,48	10,60

Stifnato di Narcotina.

Si separa sotto forma di precipitato fioccoso, unendo le soluzioni del cloridrato dell' alcaloide e del precipitante in quantità calcolata, come nei casi precedenti. Il precipitato è solubile nello alcool etilico, ma da questo solvente il sale non cristallizza bene, solo in parte si depone e nelle acque madri sembra sieno contenuti sali di varia composizione; pure dell' acido acetico non si riesce ad avere un prodotto cristallizzato che abbia i caratteri di un'unica sostanza; meglio si riesce ad isolare un sale abbastanza bene cristallizzato sciogliendo il precipitato, bene asciutto, nello etere acetico; per lenta evaporazione del solvente si separano cristalli giallo chiari che fondono a 177°-179°.

L' analisi di questo sale dimostra che esso corrisponde ad un composto della formula:



$$C_{22}H_{23}O_7N.C_6H(OH)_2(NO_2)_3.$$

I. gr. 0,1740 di sostanza diedero gr. 0,3268 dì CO_2 e gr. 0,0710 di H_2O.

II. 0,2255 di sostanza svilupparono cc. 17, misurati a 24° ed a 762.5 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato	I.	II.	Calcolato
C	51,18	—	51,05
H	4,52	—	3,95
N	—	8,50	8,52

Le acque madri del prodotto cristallizzato dall' etere acetico, evaporate lentamente fino ad eliminare tutto il solvente, lasciano un abbondante residuo vischioso di colore rosso bruno che assai difficilmente solidifica.

Picrato di Narcotina.

Esso fu preparato nelle solite condizioni dei sali precedentemente descritti; da prima il precipitato è amorfo, poi assume aspetto cristallino. Esso è alquanto solubile nell' acqua bollente, la parte che non si discioglie alla temperatura dell' ebollizione è fusa alla superficie come sostanza oleosa; per raffreddamento dalla soluzione acquosa si ottengono dei cristalli aciculari lunghi sottili, che hanno un punto di fusione entro un grande intervallo di temperatura: la parte fusa in seno all' acqua bollente si rapprende dopo raffreddata in masse attaccaticce che difficilmente solidificano. Dall' alcool etilico a 97 per cento bollente, in soluzione concentrata, si separa con il riposo un prodotto cristallizzato in aghi che fondono anche dopo ripetute cristallizzazioni a circa 180° con decomposizione.

L' analisi dimostra che il sale così ottenuto è il picrato di narcotina corrispondente alla formula



$$C_{22}H_{23}O_7N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

I gr. 0,1740 di sostanza dettero gr. 0,3390 di CO_2 e gr. 0,0720 di H_2O

II gr. 0,2142 di sostanza svolsero cc. 17,8 di azoto misurati a 31° ed a 762,7 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato	I	II	Calcolato
C	53,04	—	52,33
H	4,50	—	4,05
N	—	8,93	8,71

* *
*

Stifnato di Narceina. — Operando nel solito modo cercai di ottenere questo sale; dovetti però convincermi che non si forma certo un unico prodotto e varii tentativi per purificare il precipitato ottenuto operando con differenti solventi non mi permisero di raggiungere lo scopo; il prodotto è solubilissimo in quasi tutti i solventi, e da quelli miscibili all'acqua si separa come precipitato che ha punto di fusione differente a seconda della quantità d'acqua aggiunta: probabilmente l'acqua agisce dissociando il sale in altri che contengono più molecole di alcaloide per una di acido stifnico. Spero, cambiando le condizioni dell'esperienza, di poter ottenere prodotti ben definiti.

Picrato di Narceina. — Anche per questo sale si osservano i medesimi fatti accennati nella preparazione del trinitroresorcinato superiormente menzionato.

L'apomorfina tanto con l'acido stifnico, che con l'acido picrico da prodotti colorati in giallo verde carico, i quali difficilmente si possono cristallizzare e purificare; si hanno quasi sempre masse vischiose attaccaticce intensamente colorate in verde e verde-bruno.

La trinitroresorcina, come lo dimostra la composizione dei sali sopradescritti, si unisce dunque prevalentemente con gli alcaloidi, da me presi in esame, in quantità equimolecolari.

Devo però aggiungere che, se mi limitai a descrivere nella presente nota specialmente quei sali che permettono più facilmente di essere purificati e portati all' analisi, altri fatti da me osservati mi inducono a credere che sali di differente composi-

zione prendano origine a seconda delle condizioni dell'esperienza. Infatti nella preparazione dello stifnato di codeina, dalle acque madri potei avere un composto che cristallizza con qualche difficoltà, e che all'analisi mostrò contenere una percentuale di carbonio ed idrogeno che si avvicinava a quella richiesta per un sale basico, risultante dall' unione di due molecole di alcaloide per una di acido stifnico. Su questi sali, come pure su altre ricerche in corso, spero presto poter fare un' altra comunicazione.

In fine, per quanto si riguarda alla sensibilità della trinitroresorcina per i menzionati alcaloidi posso dire che è inferiore a quella dell' acido Picrico.

Opere consultate:

Beilstein — Handbuch der Org. Chem.
Schmidt — Pharm. Chem.
D. Vitali — Tossicologia.
Dragendorff — Toxicologie.
I. Guareschi — Gli Alcaloidi.
Berichte der Deuts. Chem. Gesellschaft.
Chemisches Central-Blatt
I. Ogier — Traite de Chim. Tossicolog. 1899.
Annalen der Chem.
F. Selmi — Enciclopedia Chimica.

SUNTI DI MEMORIE

D.r S. Di Franco. — STUDIO CRISTALLOGRAFICO SULL' EMATITE DELL' ETNA.

L' Ematite è senza dubbio il minerale dell' Etna che merita in modo speciale di essere studiato, per gli splendidi suoi cristalli e per la sua genesi.

In confronto all' Ematite di molte altre località, e specialmente di quella dell' Elba, essa è povera di forme, però le sue lamelle, spesso in associazione parallela o in geminati, le danno un aspetto assai vario.

Le forme che presenta l' Ematite dell' Etna sono: la base, i

romboedri {100}, {100}, il prisma {101} e piuttosto raramente la piramide esagonale {311}.

La base è frequente, anzi quasi sempre è così sviluppata da fare l'aspetto lamellare ai cristalli. Ad essa si associano i due romboedri, il diretto {100} e l'inverso {110}, i quali in pochi casi sono tanto sviluppati da costituire da soli il cristallo.

La base presenta delle striature parallele al romboedro inverso, alle quali corrispondono spesso dei rilievi piramidali, che in alcuni casi sono a facce curve. Sulla base sono frequenti dei cristallini inseriti secondo varie leggi di geminazione o riproducendo talora il fenomeno di vere rosette, a somiglianza di quelle del San Gottardo.

Di grande importanza è anche lo studio della genesi dell'Ematite vulcanica, tra gli antichi se ne sono occupati: Dolomieu, Spallanzani, Gay-Lussac, Sénarmont ed altri; posteriormente Daubrée, G. Rose, Hauer, Sainte Claire Deville, Fouqué, Michel Lévy ed altri.

Il concetto da cui sono partiti tutti questi naturalisti si basa su esperienze da laboratorio e principalmente sulla trasformazione del cloruro ferrico in sesquiossido.

Però fu sempre opposta l'osservazione che nei crateri, dove appunto abbonda il cloruro di ferro, è rara o manca l' Ematite. Aggiungasi che la formazione dell' Ematite nelle rocce vulcaniche è sempre distante dai centri di attività, tanto da dovere ricorrere all' idea di fumarole per spiega la sua deposizione. Or ricorrendo al concetto della trasformazione del cloruro di ferro, dovrebbe aspettarsi una speciale alterazione delle rocce su cui l'Ematite è impiantata, ciò che l'osservazione non conferma il fatto che le rocce vulcaniche in vicinanza dell'Ematite s'impoveriscono notevolmente di ferro ci conduce a tutt'altra spiegazione, cioè a dovere attribuire la formazione dell'Ematite a spese del ferro delle rocce stesse, per cause che vengono esposte nel lavoro originale.

D.r Drago Umberto — SULL' ATTACCO E SUL PARASSITISMO DEL *DISTOMUM CONTORTUM*.

L' A. premesso che le osservazioni del *Mingazzini* e del *Rizzo* sul modo con cui i Cestodi e alcuni Nematodi si attaccano alla mucosa intestinale l' hanno indotto a studiare l'argomento relativamente ai *Trematodi*, riferisce le osservazioni fatte sul *Distomum contortum*, s. *Podocotyle contortum*, specie appartenente ad un genere di Trematodi che, per avere la ventosa ventrale peduncolata, doveva presumibilmente prestarsi meglio a tali indagini.

Riferisce quindi di aver trovato il detto parassita oltre che sulle branchie dell'*Ortagoriscus mola*, come dagli autori viene indicato, anche sul palato e sulla faringe, il che gli ha permesso di sezionare in sito il *Distomum* tuttora aderente alla mucosa. Come risultato di tale osservazione egli ha notato che il detto parassita penetra col peduncolo della ventosa ventrale nella mucosa la quale dalla ventosa viene fortemente aspirata sino ad introdurvisi come un' estroflessione bottoniforme.

Ricordata una somigliante maniera di aderire di un altro Trematode *l' Amphistomum conicum*, descritta dal Mingazzini fa rilevare che, mentre tale parassita nessun danno arreca all' oste meccanicamente, è da ritenere invece pel *Distomum contortum* che il danno cagionato all' oste non è indifferente appunto per la penetrazione del peduncolo della ventosa ventrale, e pel contemporaneo agglomerarsi di parecchi individui in uno stesso sito.

Dr. G. Scalia—I FUNGHI DELLA SICILIA ORIENTALE E PRINCIPALMENTE DELLA REGIONE ETNEA (III serie).

Ho l' onore di presentare a questa Accademia, che tanto benevolmente ha accolto i miei precedenti lavori di Micologia, una nuova serie di Funghi delle nostre regioni, nella quale sono comprese le seguenti specie nuove:

Phoma socia Scalia nov. sp.

Macrophoma Borziana Scl. n. sp.

M. Gibelliana Scl. n. sp.

Fusicoccum fructicolum Scl. n. sp.
F. sambucicolum Scl. n. sp.
Sphaeropsis Calycanthi Scl. n. sp.
Ascochyta Cycadis Scl. n. sp.
Botryodiplodia aterrima Scl. n. sp.
Oidium gigasporum Scl. n. sp.
Oidiopsis sicula Scl. nov. gen nov. sp.
Septoria Cavarae Scl. n. sp.

ELENCO DELLE PUBBLICAZIONI

pervenute in cambio e in dono, presentate nella seduta del 7 giugno 1902

I T A L I A

Bologna — Soc. med.-chir. e Sc. med. — *Boll. sc. med.* Vol. II. 4.
Catania — Rassegna internaz. della med. moderna — *Anno* III. 11-13.
Firenze — R. Acc. econ.-agraria dei Georgofili — *Atti* Vol. XXV. 1.
Messina — Acc. Peloritana — *Atti.* Vol. XVI.
Milano — R. Ist. lomb. di sc. e lett. — *Rend.* Vol. XXXV. 8-9.
id. — Soc. ital. di sc. nat. e Mus. civ. di st. nat.—*Atti* Vol. XLI. 1.
Mineo — Osservat. meteor.-geod. « Guzzanti » — *Boll.* febb. e marzo 1902.
Napoli — Arch. di ostetr. e ginecol. — Anno IX — 4 aprile 1902.
id. — Soc. r. delle scienze—*Rend. Acc. sc. fis. e mat.* Vol. VIII. 3 mar. 1902.
Parma — Assoc. med. chir. — *Rend.* anno III. 4 e 5.
Pisa — Soc. tosc. di sc. nat. — *Proc. Verb.* Vol. XIII.
Roma — R. Acc. dei Lincei — *Rend. Cl. sc. fis. mat. e nat.* Vol. XI. 6-9.
id. — R. Comit. geol. d' Italia — *Boll.* anno 1901 N. 4.
id. — Soc. geogr. ital. — *Boll.* Vol. III. 5 maggio 1902.
id. Archivio di farmac. sperim. — *Anno* I. 4.
Sassari — Studi Sassaresi — *Anno* II. 1.
Siena — Rivista italiana di sc. nat. — *Anno* XXII. 3-4.
Torino — R. Acc. di medicina — *Giorn.* marzo 1902.
id. — R. Acc. delle scienze — *Atti* Vol. XXXVII. 6-10
Venezia — R. Istit. veneto di sc., lett. e art. — *Atti* Vol. LXI. 2-4.
— *Mem.* Vol. XXVI. 8.

ESTERO

Bone — Acad. d' Hippone — *C. r. des réun.* Ann. 1900.
Boston — Americ. Acad. of arts a. sciences — *Proceed.* Vol. XXXVII. 4-8.
Bruxelles — Acad. r. de médecine de Belgique — *Bull.* Vol. XVI. 3.
id. — Soc. belge de géol. de paléontol. et d'hydrol.—*Bull.* Vol. XII. 3—XIV. 5 — XV. 5-6.
Cambridge, Mass.—Harvard College—*Bull. Mus. comp. zoöl.* XXXIX. 2—XL. 1.
— *Mem.* *id.* XXVI. 1-3.
Columbus — Ohio State University — Annual Report. — *Bull.* Serie 6ª N. 1.
Épinal — Soc. d'émul. du départ. des Vosges — *Ann.* Vol. LXXVII. 1901.
Frankfurt a/M. — Senkenberg. naturf. Gesell.—*Abhandl.* Vol. XX. 3—XXVI. 4.
Freiburg i. Br. — Naturf. Gesell. — *Ber.* Vol. XII.
Harlem — Mus. Teyler — *Arch.* Vol. VII. 4.
id. — Soc. holland. des sciences — *Arch. néerl. sc. ex. et nat.* Vol. VII. 1.
Liège — Soc. géol. de Begique — *Ann.* Vol. XXVIII. 3.
London — Roy. Soc. — *Proceed.* N. 459.
Manchester — Liter. and philos. Soc. — *Mem. a. proceed.* Vol. XLVI. 5.
México — Instit. geol. de México — *Bol.* N. 15.
Minneapolis, Minn.—Geol. a. nat. hist. Surv. of Minn.—*Minn. bot. stud.* Vol. II.
id. —Minn. Acad. of nat. sc. — *Bull.* Vol. III. 3.
Montana — University — *Bull.* N. 3.
Moscou — Soc. impér des Naturalistes — *Bull.* 1900 N. 4 e 1901 N. 1 e 2.
New-York—N. Y. Acad. of. sciences, l. Lyc. of. nat. hist.—*Ann.* Vol. XIV 1.
id. —Publ. Library — *Bull.* Vol. VI. 3-4.
Paris — Mus. d'hist. nat. — *Bull.* Ann. 1901 N. 4-5-6.
Philadelphia — Acad. of. nat. sciences — *Proceed.* April-August 1901.
Rochechouart — Soc. Les amis des sc. et arts—*Bull.* Vol. XI 2-5.
Rovereto — I. R. Acc. di sc., lett. e arti degli agiati — *Atti* Vol. VIII. 1.
St. Louis — Acad. of science—*Trans* Vol. X. 9-11.—XI. 1-5.
St.-Pétersbourg.—Com. geólogique—*Bull.* Vol. XIX. 7-10.—Vol. XX. 1-6.
—*Mem.* Vol. XVIII. 1-2.
Strassburg—Societé des sciences agric. of arts de la Basse Alsace—*Bull.* Vol. XXXV.
Toulouse—Acad. des sc., inscript. et b.-lettres—*Mém.* Serie 10 Vol. 1.
id. —Université - - *Ann. Fac. sc.* Vol. III. 3-4.
Washington — Bur. of Americ. Etnology *Rep.* 1896-97 part. 2.
id. — Smiths. Instit. — *Rep.* 1900.
— *Smiths. miscel. Collect.* Vol. XLII e XLIII.
Wien — K. K. Naturhist. Hofmuseum — *Ann.* Vol. X. 3 4 a Vol. XVI. 1 2.
id. — K. K. Geol. Reichsanstalt — *Abhandl.* Band. XVII. 5.

DONI DI OPUSCOLI

Berthelot M. — *Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot* — Paris 1902.

D'Achiardi A. — *Considerazioni sull' acqua di cristallizzazione* — Pisa 1902.

Helmann G. — *Regenkarte der Provinz Sachsen und der Thuringischen Staaten* — Berlin 1902.

Martinetti V. — *Alcune considerazioni sulla configurazione di Kummer* — Estratto dai rend. del Circ. mat. di Palermo Vol. XVI. 1902.

Seguenza G. B. — *Giuseppe Seguenza nella sua vita e nelle sue opere* — Palermo 1901.

Onoranze al Prof. TOMASELLI

L' Accademia Gioenia ha preso parte, come era dovere e desiderio di tutti i socii, alle belle, e solenni onoranze con cui si è celebrato in Catania il giubileo dell' illustre socio, Prof. Tomaselli.

Nella festa, per deliberazione del Consiglio, l'Accademia era rappresentata dal Presidente, che vi intervenne cogli altri membri del Consiglio e con numerosi socii.

A contribuzione dei socii si è fatta una artistica pergamena, dettata dal chiarissimo Prof. C. Pascal e che viene riprodotta in fondo al presente fascicolo.

Nel presentare pubblicamente la pergamena al Prof. Tomaselli, il Presidente ha letto le seguenti parole:

« Ho l' alto onore di rappresentare l' Accademia Gioenia in questa festa geniale e solenne colla quale si onora il clinico illustre Comm. Prof. Salvatore Tomaselli, vanto di Catania, dell' Università, ed anche del nostro sodalizio, che da 35 anni lo annovera fra i suoi soci, che lo ebbe pure nell' ufficio di direzione per ben 22 anni, che ricevè da lui il contributo di notevolissimi lavori fin dai primi tempi in cui apparteneva al nostro sodalizio; il che valse ad aumentare la bella rinomanza di questo.

Fra tali memorie citerò solo quella importantissima che fin d' allora rese meritamente celebre il nome del Prof. Tomaselli: quella che ha per titolo « *Intossicazione chinica* ».

Ho ancora la singolare fortuna di presentare a nome di tutti i chiarissimi colleghi dell'Accademia, come segno e ricordo permanente di felicitazione ed esultanza, una pergamena dettata dallo insigne latinista Prof. C. Pascal della nostra università, fregiata con fine gusto dall' abile artista catanese signor Santa Croce, firmata da tutti i membri dell' Accademia.

Le belle parole che vi sono scritte dicono in modo conciso

ma efficace e brillante, infinitamente meglio di quel che io saprei fare, quando grande sia l' affetto, quando alta la stima, che noi tutti dell' Accademia sentiamo per il venerato collega, per l' illustre scienziato, di cui oggi con tanta letizia dei nostri cuori, con tanta soddisfazione del nostro spirito, celebriamo la festa giubilare: che è anche festa del nostro Sodalizio, dell' Università, del Paese, come dimostrano le tante ragguardevoli adesioni giunte da ogni parte a Catania ».

Il Prof. Tomaselli ha molto gradito l' omaggio ed il ricordo del nostro sodalizio, come risulta dalla seguente lettera, che Egli si è compiaciuto di inviarci.

Catania li 6 giugno 1902,

Per mezzo dell' Illustre Signor Rettore del nostro Ateneo mi è testè pervenuta la pergamena a firma della S. V. Ill.ma e dei componenti di cotesta vetusta e benemerita Accademia Gioenia.

Sento per tanto il dovere di rinnovare alla S. V. Ill.ma ed ai suoi colleghi i sensi della mia gratitudine ed i più vivi ringraziamenti per le manifestazioni di affetto che questo Illustre Sodalizio ed i suoi egregi componenti hanno voluto tributare in occasione delle feste giubilari che si vollero rendere in onore del mio modesto nome.

Accolga, assieme ai Socii dell'Accademia da Lei tanto degnamente presieduta, le espressioni della mia migliore stima ed osservanza e mi creda.

Devotissimo
PROF. S. TOMASELLI

Ill.mo
Signor Presidente dell' Accademia Gioenia
Catania

Testo della pergamena:

. . . namque alid ex alio clarescere corde videbant
Artibus, ad summum donec venere cacumen.
LUCRET. LIB. V.

SALVATORI TOMASELLI

SODALI CARISSIMO

QUI

ADMIRABILI INGENII FACULTATE

SUMMA ERGA MISEROS HUMANITATE

DE MEDICA ARTE, DE PRÆCEPTIS TRADENDIS, DE MORBIS DEPELLENDIS

OPTIME MERITUS

XLV ANNIS IN IUVENTUTE INSTITUENDA USQUE ADHUC PERACTIS

NON EXIGUA EX DIUTURNO LABORE PERCIPIT PRÆMIA LAUDIS

ACADEMIÆ JOENIÆ SOCII

OBSERVANTIÆ CAUSA

D. D.


3 2044 093 290 138